

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-312804

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 09-120985

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 12.05.1997

(72)Inventor : NEGI NORIYUKI
KAMINAKA HIDEYA
ABE MASARU
ASABE KAZUTAKA**(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREFOR**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve discharge capacity and coulomb efficiency of a first cycle by forming a material used for a negative electrode of a single phase of a compound expressed by AB_x, selecting A from an element becoming a host of a lithium ion, making Si essential for B, and specifying a range of an (x) value.

SOLUTION: Alloy used for a negative electrode material of a secondary battery is formed of a compound expressed by a chemical formula: AB_x. In the formula, an A site is at least one kind selected from a group composed of Mn, Co, Mo, Cr, Nb, V, Cu, Fe, Ni, W, Ti, Zr, Ta and Re (a rare earth element). A B site uses Si as a base body, and one kind or two or more kinds selected from a group composed of C, Ge, Sn, Pb, Al and P are included. An (x) value of alloy AB_x is set to 1.7 · x · 2.3. Silicide can act as a negative electrode material since reaction to absorb a lithium ion at charge time and release a lithium ion at discharge time is reversibly caused.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3277845

[Date of registration]

15.02.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

JP-A-10-312804

published November 24, 1998

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-312804

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	
4/02		4/02	D
4/04		4/04	A
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号	特願平9-120985	(71) 出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成9年(1997)5月12日	(72) 発明者	補宜 教之 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(72) 発明者	上仲 秀哉 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(72) 発明者	阿部 賢 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 広瀬 章一
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン2次電池用負極材料とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 放電容量および1サイクル目のクーロン効率
が優れたリチウムイオン2次電池用負極材料を提供す
る。

【解決手段】 化学式： AB_x で表される化合物から成
り、構成相が AB_x 単相であり、AはMn、Co、Mo、Cr、N
b、V、Cu、Fe、Ni、W、Ti、Zr、Ta、およびRe（希土
類元素）から成る群から選んだ少なくとも1種の元素
と、BはSiを必須元素とし、Si、C、Ge、Sn、Pb、Al、
およびPから成る群から選ばれた1種以上の元素で構成
され、そして $1.7 \leq X \leq 2.3$ である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式： AB_x で表される化合物から成り、その構成相が AB_x 単相であるリチウムイオン2次電池用負極材料。ただし、AがMn、Co、Mo、Cr、Nb、V、Cu、Fe、Ni、W、Ti、Zr、Ta、およびRe（希土類元素）から成る群から選んだ1種または2種以上の元素であり、Bは、Siならびに、Si、C、Ge、Sn、Pb、Al、およびPから成る群から選んだ1種または2種以上の元素であり、そして $1.7 \leq X \leq 2.3$ である。

【請求項2】 請求項1記載の化合物を、該化合物の平衡状態図における液相線温度から液相線温度+500℃までの間の温度で溶解・鋳込み、100℃/sec以上の冷却速度で凝固をさせて固相線以下の温度まで冷却した後、再び加熱して固相線-10℃以下の温度で保持する熱処理を施すことを特徴とするリチウムイオン2次電池用負極材料の製造方法。

【請求項3】 前記凝固を、アトマイズ法、ロール急冷法、または回転電極法で行う請求項2記載のリチウムイオン2次電池用負極材料の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の化合物を構成する金属単体または合金粉末を混合し、メカニカルアロイング法を用いて当該化合物を生成させた後、固相線-10℃以下の温度で保持する熱処理を施すことを特徴とするリチウムイオン2次電池用負極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン2次電池用負極材料とその製造方法に関するものであり、さらに詳しくは放電容量が高く、サイクル特性に優れたリチウムイオン電池用負極材料とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】携帯用の小型電気・電子機器の普及に伴い、Ni-水素電池やリチウムイオン電池といった新型の2次電池の開発が盛んになってきている。そのような2次電池の中でリチウムイオン電池は、リチウムを負極活物質とし、非水溶媒を電解液に用いる電池である。

【0003】リチウムが非常に卑な金属であるため、高電圧を取り出すことができ、エネルギー密度の高い電池となることから、リチウムイオン電池は1次電池としてすでに現在大量に使用されている。したがって、2次電池としてもリチウムイオン電池を利用することが期待されている。

【0004】しかし金属リチウムを2次電池に適用すると、充放電の繰り返しによって負極からリチウムがデンドライト状に成長し、絶縁体であるセパレータを貫通して正極と短絡するようになるため、充放電の繰り返しのサイクル寿命が短いという欠点があった。

【0005】このような金属リチウムを負極活物質に用いた2次電池の問題点を解決する一つ的手段として、リ

チウムイオンを吸蔵・放出することのできる炭素質材料（例：天然黒鉛、人造黒鉛、石油コークス、樹脂焼成体、炭素繊維、熱分解炭素、カーボンブラック、メソフェーズ小球体、バルクメソフェーズなど）を負極材料として用いることが提案された。例えば、特開昭57-208079号公報、特開平4-115458号公報、同5-234584号公報、同5-307958号公報など。

【0006】この炭素質材料から負極を構成したリチウムイオン2次電池では、充放電時の負極での反応は、リチウムイオン（ Li^+ ）が炭素（黒鉛）の層間に入り出るだけである。すなわち充電時には、負極の炭素質材料に電子が送り込まれて炭素は負に帯電し、正極に吸蔵されていたリチウムイオンが脱離して負に帯電した負極の炭素質材料に吸蔵（インターカレート）される。逆に、放電時には負極の炭素質材料に吸蔵されていたリチウムイオンが脱離（デインターカレート）して、正極に吸蔵される。このような機構を用いることで金属リチウムの負極での析出を防ぐことができ、デンドライトの析出による負極劣化の問題を回避することができる。

【0007】しかし、上記のような炭素質材料を負極に用いたリチウムイオン2次電池では、負極でのリチウムイオンの吸蔵、放出量が少ないために最初から放電容量が小さかったり、あるいはリチウムイオンの吸蔵量の大きい高結晶性の黒鉛質材料のものは、初期放電容量は高くても、充放電の繰り返しにより次第に炭素質の構造（黒鉛質構造）の劣化や非水電解液中の溶媒の分解が起こって1サイクル目のクーロン効率[（放電容量/充電容量）×100（%）]が極端に低下するため余分な電気を消費してしまうという欠点があった。さらに、高結晶性のものはリチウムイオンの出入りによる格子体積の膨張・収縮が繰り返し行われるため負極材料に割れが生じ、電池としてのサイクル特性が優れないという欠点があった。

【0008】最近になって、この炭素材料に代わって金属間化合物をリチウムイオンのホスト材料に用いる方法が提案された。これら金属間化合物には $FeSi_2$ 、 YSi_2 、 $MoSi_2$ などが挙げられ、これらを用いることで放電容量は黒鉛系炭素材料のもつ理論容量372mAh/gを超えるほど向上し、電解液の反応によって生じる不可逆容量が低下することで1サイクル目のクーロン効率が向上した。特開平7-240201号公報、特開平5-159780号公報、および特開平9-63651号公報参照。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、放電容量および1サイクル目のクーロン効率がさらに優れたリチウムイオン2次電池用負極材料とその製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】ここに、本発明者らは、リチウムイオン2次電池用材料を作製するとき、均一で

単相に近い材料を製造することにより、結果として、放電容量・1サイクル目のクーロン効率が優れたリチウムイオン2次電池用負極材料が得られることを見い出した。

【0011】すなわち、従来の金属間化合物を利用する場合であっても、所定の組成の単体金属を溶解し、鑄造する工程を経ても前述のような組成をもつ単一の金属間化合物は得られることはない。これらの組成合金では凝固冷却時に多くの相が合金内に発現する。つまり、単相としては得られない。

【0012】例えば、 NiSi_2 を例に挙げると、 NiSi_2 の組成の合金を溶解し溶融状態から $30^\circ\text{C}/\text{sec}$ の冷却速度をもって凝固していくと、 Si の初晶が発現・成長し、その構成相は NiSi_2 、 Si 、 NiSi の3相混合状態になる。 NiSi 相が混入している場合、 NiSi_2 相単相の時と比べてリチウムを収納するサイトが減少することにより放電容量が減少する。また、 Si が析出した時は、 Si とリチウムが反応し LiSi 合金を生成するため不可逆容量が大きくなり、クーロン効率が激減する。

【0013】これらのような混合相からなる合金を均質化するために熱処理を施してを100時間以上の熱処理が必要となり、工業的に見て不利である。さらに FeSi_2 を例にとると、通常の製造手段では、目的とする αFeSi_2 が得られず βFeSi_2 と FeSi 相の混相状態となる。

【0014】このように上記硅化物を生成させるときに通常の溶解・鑄造の方法では単一の化合物が得られない。すなわち、本発明は、化学式: AB_x で表される化合物から成り、構成相が AB_x の単相であり、 A が Mn 、 Co 、 Mo 、 Cr 、 Nb 、 V 、 Cu 、 Fe 、 Ni 、 W 、 Ti 、 Zr 、 Ta および Re (希土類元素) から成る群から選ばれた1種以上の元素、 B が Si を必須元素とし、 Si 、 C 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 Al 、および P から成る群から選んだ1種以上の元素、そして $1.7 \leq X \leq 2.3$ である、リチウムイオン2次電池用負極材料である。

【0015】また、かかるリチウムイオン2次電池用負極材料を製造するには、上記化合物を構成する組成の合金を実質的に完全溶融状態にし、得られた溶融物を当該化合物の平衡状態図における液相線温度から液相線温度 + 500°C の間の温度で保持し、さらに $100^\circ\text{C}/\text{sec}$ 以上の冷却速度で凝固をさせて固相線以下の温度にまで冷却した後、再び加熱して固相線 - 10°C 以下の温度で保持する熱処理を施すことで均一、かつ構成相が AB_x 単相から成るリチウムイオン2次電池用負極材料が得られる。

【0016】また、このような凝固速度を実現する鑄造方法としては、アトマイズ法、ロール急冷法、回転電極法などが適当である。まず、リチウムイオンのホストになるための材料として、 Mn 、 Co 、 Mo 、 Cr 、 Nb 、 V 、 Cu 、 Fe 、 Ni 、 W 、 Ti 、 Zr 、 Ta 、および Re (希土類元素) から成る群から選ばれた1種または2種以上の元素の硅化物が優れている。これらはリチウムイオンを吸収し、収納

するサイトを持つものである。また Si のサイトを C 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 Al 、 P の少なくとも1種の元素で置換することによりリチウム収納サイトを広げリチウムイオンの移動をスムーズにするようにしてもよい。しかしこれらの合金を設計通りに作製するには凝固時の冷却速度を大きくし、熱処理を施すことにより、その結果、均一でかつ単相である合金が得られるのである。また、単相化による高容量化・クーロン効率の向上だけでなく、相乗効果としてさらなる高容量化も確認できたのである。

10 【0017】この原因は明らかではないが、急冷効果により結晶粒径が小さくなり、粒界にもリチウムの格納するサイトが生じるためだと考えられる。また、結晶粒界が多いことでリチウムの吸収・放出に伴い格子体積の膨張に起因するサイクルの劣化をも抑えることができると考えられる。

【0018】また、急冷凝固→熱処理というプロセスとは別に、メカニカルアロイング法を用いても均一、かつ単相であるような合金が得られることを見い出した。メカニカルアロイングを長時間続けると組成金属の単相が均一に混ざりあった状態になり、しかもその粒径は非常に微細なものとなる。これに固相線 - 10°C 以下の温度で熱処理を加えると蓄積された格子歪みが開放されながら合金元素が拡散を起こすため、比較的短時間の熱処理で均一な単相合金となる。この方法でも同上の単相化による高容量化・クーロン効率の向上が得られた。

【0019】かくして本発明によれば、単相合金を作製することで、放電容量と1サイクル目のクーロン効率、サイクル特性とが向上したリチウムイオン2次電池用負極材料が得られる。

30 【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳しく説明する。まず、本発明の合金を上記のように限定した理由について記す。本発明にかかる合金は、化学式: AB_x で記される化合物で、 A サイトが Mn 、 Co 、 Mo 、 Cr 、 Nb 、 V 、 Cu 、 Fe 、 Ni 、 W 、 Ti 、 Zr 、 Ta 、および Re (希土類元素) から成る群から選ばれた少なくとも1種、 B サイトが Si であるものを基本とする。つまり、上記硅化物の Si サイトは C 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 Al 、 P の少なくとも1種で置換してもよい。

40 【0021】前述のように、上記硅化物はリチウムイオンを収納するサイトを持ち、充電時にリチウムイオンを吸収し、放電時にリチウムイオンを放出する反応が可逆的に起こる、負極材料として動作が可能な化合物である。

【0022】このとき、 AB_x の X 値は $1.7 \leq X \leq 2.3$ とする。 $X = 2$ のとき、 Mn 以外は平衡状態図から見て Co 、 Mo 、 V 、 Cu 、 Fe 、 Ni 、 W 、 Ti 、 Zr 、 Ta と Si の2元系合金ではラインコンパウンドであるため組成合金は固溶域を持たない。また、 Cr 、 Pr が A サイトを占めるときは1%未満の固溶域を AB_x の組成の周辺で持つが、 $X = 2$ のと

く周辺でしか金属間化合物を生成しない。A サイトがMn のときはSi=1.75の周辺で固溶域を持つので2元系合金でも1.7 以上で単相の金属間化合物を生成しうる。Ce、Ndも同様に固溶域が数%あるので広い組成範囲で単相の金属間化合物を生成しうる。つまり、Co、Mo、Nb、V、Cu、Fe、Ni、W、Ti、Zr、Ta、Cr、Prは2元系合金ではX=2 以外では単相の金属間化合物にはならない。しかし、固溶域を持たない2元系合金でも第3元素を添加することにより固溶域を持ち $AB_{1.7} \sim AB_{2.5}$ の範囲で単相にすることが可能になる。

【0023】また、例えば $NiSi_{1.7}$ の時などは熱処理後、 $NiSi_2$ と $NiSi$ の混相になるが、前述のような急冷凝固を使用しない溶解・鋳造法（以下通常溶解法と略す）に比して AB_2 の割合が非常に大きくなり、実質上 AB_2 単相から構成され、 AB 相による容量の低下が最小限に押さえられる効果を有する。本発明にあっては、かかる場合も含めて「構成相が AB_2 単相である」と称するのである。

【0024】しかし、Xが1.7 未満または2.3 より大きいときは、単相化が不可能になり、リチウムイオン電池用の負極材料として利用したとき放電容量が小さくなる。この傾向はAサイトを占める元素がFe、Ni、Mn、Co、Mo、Cr、Nb、V、Cr、Wの単体、または上記元素からなる置換型固溶体であっても同様である。また、Bサイトを占める元素がSiまたはC、Ge、Sn、Pb、Al、PによるSiの置換型固溶体であってもこの傾向は同様である。

【0025】これら元素がSiの置換型固溶体を成すとき、その組成比は特に限定しないが、BサイトのC、Ge、Sn、Pb、Al、Pの割合はこれらをMとすると、Si:M=1:0.2~1:0 が好ましい。

【0026】本発明にかかるこのようなリチウムイオン2次電池用負極金属材料は、各合金構成元素の適当な供給源を溶解炉の中などで実質的に同時に溶解した後、融液状態から100 °C/sec以上の冷却速度での急冷による凝固が可能な任意の方法により製造できる。

【0027】溶解は、不活性ガス中または真空中で、アーク溶解、プラズマ溶解、高周波誘導加熱、抵抗加熱といった適当な方法により行うことができる。このとき、溶湯は実質的に完全融液状態になっている必要がある。溶け残りが存在した場合、均一な合金が得られないだけでなく全体的に合金組成が求めるものにならなくなる可能性が高い。

【0028】得られた融液の凝固はガスアトマイズ法、油アトマイズ法、水アトマイズ法、回転電極法、双ロール急冷法、単ロール急冷法、回転ドラム上への鋳込み、水冷などで急冷凝固の効果をもたらす鋳型への鋳込みなど100 °C/sec以上の冷却速度を実現できる任意の方法で実施すればよい。

【0029】融液からの凝固時の冷却速度が100 °C/sec

未満の時、発現する生成相の結晶粒径が大きくなり、後の熱処理で均質化処理をするときに非常に長い時間が必要となり工業的に不利となる。

【0030】また、この凝固方法の差異により、凝固時の冷却速度が異なってくるのでより良い合金を鋳造のままの状態を得るには液相線近くで鋳込み、液相線を通する瞬間の速度を上げてやる必要がある。従って、冷却速度が大きいたまには液相線温度の500°C程度上方の温度で鋳込んでも十分な急冷効果が得られるが、凝固時の冷却速度が100 °C/sec程度の時には液相線温度直上程度の温度で鋳込む必要がある。もちろん冷却速度が100 °C/secで液相線温度+500 °Cの状態からの鋳造でも、通常溶解法よりは急冷効果が得られるので、熱処理による単相化が比較的容易になる。

【0031】冷却速度が最も大きいのはロール急冷法で 1×10^4 °C/sec程度であるが、この時は液相線温度+500 °C程度の温度で鋳湯しても良く、アトマイズ法は $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ °C/secなので液相線温度+200 °C以下程度が好ましい鋳湯温度であり、水冷鋳型への鋳造によるような100 °C/secの冷却速度の場合は液相線温度+50°C以下程度が好ましい。

【0032】本発明に係るリチウムイオン2次電池用負極金属材料は、上記に示したように急冷凝固後は多相分離している。また急冷凝固するため、急冷による格子歪みが発生することがある。このため結晶格子が歪んだ状態になり、格子間でリチウムが収納されるサイトにも歪みが存在することになり十分にリチウムが吸蔵できず所定の充電容量が得られないことがある。これらの理由により、単相化・格子歪み除去をするため熱処理を施す必要がある。この熱処理は不活性ガス中または真空中における熱処理で行うことができる。しかし、これらの熱処理は金属間化合物の固相線-10°Cの温度以下で行う必要がある。この温度を越えると一旦、急冷を行った金属間化合物が溶解した後、徐冷されてしまうので急冷効果が得られなくなるだけでなくさらに多相分離をしてしまう可能性がある。

【0033】理論的には固相線温度未満の温度であれば急冷効果は維持できるが、熱処理炉の制御の精度から実質的に単相化には固相線-10°C以下の温度で行うのが良いと考えられる。当然、この温度は合金組成によって異なるが、これらはDTAなどの熱分析装置を用いて簡単に求めることができる。急冷凝固によって生じた格子歪みを開放するための温度は500 °C以上が実用的な状態では必要であることを考えると、これらの熱処理温度の好ましい温度は500 °C~固相線温度-10°C、より好ましくは、500 °C~固相線温度-50°Cである。また時間は長ければ長い程良いが、経済的な面から考えて好ましくは4~10時間である。

【0034】急冷凝固を利用する他に、メカニカルアロイングを利用する方法では、熱処理温度が低くて済むと

とがメリットとして存在する。メカニカルアロイングではボールミルなどの容器の中にステンレスボール、組成合金の粉末または構成元素の粉末を投入した後、容器を不活性ガスで満たす、または真空にし、容器を長時間回転させることにより均一、かつ結晶粒径の細かな化合物を作製することができる。これらの手法で得られた粉末は上記急冷凝固で得た合金と同じように格子歪みを持っている。しかもその歪みは前者と比べて非常に大きいものである。

【0035】従ってこれに熱処理を加えると蓄積された格子歪みが開放されながら合金元素が拡散を起こすため、比較的短時間の熱処理で均一な単相合金となる。熱処理温度は上記と同じように固相線-10℃以下が必要である。好ましくは上記と同じように500℃～固相線温度-10℃、より好ましくは500℃～固相線温度-50℃であり、時間は均質化のためには長ければ長いほど良いが、経済的な面から考えて3～6時間程度が好ましい。

【0036】本発明のリチウムイオン2次電池用負極金属材料からの負極の製造は、当該業者に周知の方法で行うことができる。例えば、本発明の金属間化合物を必要であれば不活性雰囲気中で粉砕して粉末化し、得られた粉末をPVDF、PMMA、PTFEなどのバインダーと混合し、NMP、DMFなどでバインダーを溶解した後、必要であればホモジナイザー、ガラスビーズなどを用いて十分に攪拌しペースト状とする。このペーストを圧延銅箔、表面を電解した銅箔などの支持体に塗布し、乾燥した後、プレスをする事により負極を製造することができる。

【0037】混合するバインダーの重量比は負極の機械的強度や電極特性の観点から5～10重量%程度が好ましい。また、支持体も特に銅箔に限定されるものではなく、銅、ステンレス、ニッケルなどの薄箔やネット状のシート、パンチングプレートなどのものでも良い。

【0038】このような負極の製造に際して、粉末の最大粒径は電極の厚みを支配することになる。電極の厚みは薄いほど良く、電池中に含まれる電池活物質の総面積を大きくすることができる。これより粉末は100μm以下であることが好ましい。また粉末が細かいと反応面積が増加しレート特性改善に寄与できるが、一方細かすぎると酸化などで粉末表面の性状が変化し、リチウムイオンが侵入しにくくなり従ってレート特性、充放電効率等に悪影響を及ぼす。従って、好ましい粉末の粒径は5～100μm、より好ましくは10～55μmである。

【0039】本発明の金属間化合物はリチウムイオン2次電池用負極に使用されるものであり、そのリチウムイオン2次電池の形状などに特に制限はなく、巻き電池式、角形をはじめ、コイン型、シート型の電池でも構わず、基本構造として負極、正極、セパレータ、電解液、電解質を含むような構成の電池であれば問題なく使用できる。

【0040】ところで、本発明にかかる金属間化合物は、正極活物質と有機溶媒系電解質と適宜に組み合わせる用いることができるが、これらの有機溶媒系電解質や正極活物質は、リチウムイオン2次電池に通常用いることのできるものであれば、特にこれを制限するものではない。

【0041】正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物 $\text{LiM}(1)_{1-x}\text{M}(2)_x\text{O}_4$ (式中、Xは $0 \leq X \leq 1$ の範囲の数値であり、式中M(1)、M(2)は遷移金属を表し、Ba、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Sn、Sc、Yの少なくとも1種類からなる)、あるいは $\text{LiM}(1)_x\text{M}(2)_y\text{O}_4$ (式中、Yは $0 \leq Y \leq 1$ の範囲の数値であり、式中M(1)、M(2)は遷移金属を表し、Ba、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Sn、Sc、Yの少なくとも1種類からなる)、遷移金属カルコゲン化合物、バナジウム酸化物(V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 V_2O_6 、 V_3O_8 、etc.)およびそのLi化合物、ニオブ酸化物およびそのLi化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物、あるいは活性炭、活性炭素繊維等を用いることができる。

【0042】正極の作製も当業者に周知の方法で行うことができる。負極と同じくPVDF、PTFEなどのバインダーを使用するが、正極物質は導電性を持たないため、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどの導電性を持つものと混合、その後NMPなどの溶媒を投入してペースト状にする。それをドクターブレード法、ロール成型法などによりアルミ箔などの電極活物質の支持体に接着し、プレスをすることで電極とすることができる。

【0043】有機溶媒系電解質における有機溶媒としては、特に制限されるものではないが、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピネート、メチルアセテート、メチルホルメート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチラクトム、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、アニソール、N,N-ジホルムアミド、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、酢酸メチル、蟻酸メチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、チオフェン、ピリジン等の芳香環を含む化合物等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0044】電解質としては従来より公知のものはいずれも使用することができ、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6

、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 等のリチウム塩のうち一種または二種以上の混合物を使用することができる。

【0045】一方、セパレーターは上記の正極・負極の間に設置した絶縁体としての役割を果たす。その他、電解液の保持にも大きく寄与するので、ポリプロピレン、ポリエチレン、またはその両者の混合布、ガラスフィルターなどの多孔体が使用される。また、固体電解質・ポリマー電解質などの使用も可能である。

【0046】

【実施例】次に、本発明の具体的作用効果を実施例によって示す。以下、特に記さない限りは「%」は「重量%」を表す。まず、本発明に含まれる組成の合金と比較例として数種の合金の作製を行った。その合金の組成を表1および表2に示した。

【0047】試料作製はアトマイズ法を用いて合金を所定の成分に作製した後、得られた粉末を53~15 μm にふるいを用いて分級した。試料を作製するに当たって、鋳湯温度(完全溶融状態で保持する温度)は液相線温度+200 $^{\circ}\text{C}$ で統一した。また、熱処理温度は固相線温度-50 $^{\circ}\text{C}$ の温度に統一した。

【0048】次に、製法の影響を見るために、アトマイズ法の代表としてガスアトマイズ法、ロール急冷法による試料調整として単ロール急冷法、回転電極法の3つの方法の他に比較例として通常溶解法を用いて試料作製を行った。

【0049】ロール急冷法、回転電極法は得られた粉末もしくはリボン状インゴットを衝撃粉砕で粉砕を行った後、得られた粉末を53~15 μm の粒度にふるいを用いて分級した。

【0050】比較例として行った通常溶解法は、Al-4%Cu合金を鋳造することで得られたインゴットのデンドライトの2次アーム間の距離を測り、30 $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ の冷却速度を持つと見積もることのできる鋳型を使用して、溶湯状態からこの鋳型に流し込むことによりインゴットを作製、上記インゴットと同様に粉砕分級を行った。各々の溶解方法において鋳湯温度、熱処理温度は表3に示すように行った。また、各々の液相線温度は $\text{FeSi}_{1.7}$ = 1290 $^{\circ}\text{C}$ 、 FeSi_2 = 1212 $^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{NiSi}_{1.7}$ = 1055 $^{\circ}\text{C}$ 、 NiSi_2 = 1135 $^{\circ}\text{C}$ であった。また、熱処理の時間は10時間で統一した。

【0051】最後に、熱処理の影響を見るために上記と同様にガスアトマイズ法、ロール急冷法による試料調整は単ロール急冷法、比較例として通常溶解法を用いて作製した各試料に対して熱処理温度を調整した。その結果を表4に示す。

【0052】また、メカニカルアロイング法で作製した粉末に対しても熱処理を行った。各々の固相線温度は $\text{FeSi}_{1.7}$ = 982 $^{\circ}\text{C}$ 、 FeSi_2 = 937 $^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{NiSi}_{1.7}$ 、 NiSi_2 = 966 $^{\circ}\text{C}$ であった。また、上記と同様に熱処理の時間は10

時間で統一した。

【0053】生成相の同定を粉末X線回折を用いて行った結果について表5に示す。実際の製造プロセスにおいては、止むを得ない製造条件のバラツキにより、差し支えない程度でAB相等 AB_2 以外の相が析出することがある。本発明例では、 AB_2 相以外の化合物に由来するピークのうち、強度が最も高いものが AB_2 相の化合物に由来するピークのうち強度が最も高いものの5%以内の値であれば、 AB_2 相単相として取り扱った。これによると、通常溶解法では AB_2 の組成でもAB相、 AB_2 相、B相が析出しており、多相分離が起こっていたのに対し、アトマイズ法、ロール急冷法、回転電極法で作製した各試料は熱処理を施すと AB_2 の組成のものは相分離せず、しかし、熱処理温度が固相線温度-10 $^{\circ}\text{C}$ 超の温度の時に再析出が起こり多相合金になった。また、メカニカルアロイング法で作製したサンプルに対しても、熱処理で同じ効果が得られた。このような方法で、すべての合金は生成相を確認することができる。

【0054】以上の試験結果を表1~5に示す。これらの結果からも、確かに、化学式: AB_2 で表される化合物で、AがMn、Co、Cr、Nb、V、Cu、Fe、Ni、W、Ti、Zr、Ta、およびRe(希土類元素)から成る群から少なくとも1種選ばれた元素であり、BはSiを必須元素とし、これをC、Ge、Sn、Pb、Al、およびPから成る群から1種以上選ばれた元素で一部置換して構成されるもののうち、 $1.7 \leq X \leq 2.33$ であるような金属間化合物で、溶解時に実質的に完全溶融状態にし、かつ平衡状態図における液相線温度から液相線温度+500 $^{\circ}\text{C}$ の間の温度で溶解・保持し、次いで100 $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上の冷却速度で凝固を行い、固相線以下の温度まで冷却した後、再び加熱し、固相線-10 $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で保持する熱処理を施したものは優れた性能を示すことが確認された。ここに、本例における特性評価の要領は以下の通りであった。

【0055】充放電試験・レート特性試験(充電・放電容量の調査)

前述のようにして調整したリチウムイオン2次電池用金属粉末にバインダーとしてポリフッ化ビニリデンを10%添加し、N-メチルピロリドンを得られた金属間化合物粉末に対して10%添加することで前述のポリフッ化ビニリデンを溶解した。これを15分間ほど混練し、実質的に均一なスラリーを作製した。これを30 μm の厚さを持つ電解銅箔にドクターブレード法で塗り付け、直径13mmの大きさにポンチを使用して打ち抜くことで負極電極を得た。

【0056】次に、上記電極の単極での電極特性を評価するために、対極、参照極にリチウム金属を用いた通称三極式セルを用いた。ルギン管と負極の距離は1mm以内とし、電流密度特性(レート特性)の測定時に影響がでないように考慮した。電解液はエチレンカーボネートとジメチルエタンの1:1混合溶媒を用い、支持電解質

にはLiPF₆ (リチウム六フッ化リン) を用い、電解液に対して1モル溶解した。測定は25℃で行い、グローブボックスのような雰囲気の不活性雰囲気で維持でき、その雰囲気の露点が-70℃程度であるような条件で行った。

【0057】<充電容量・放電容量測定>上記の三極式セルを用い、リチウム二次電池用負極材料としての性能評価を行った。まず、1/10C充電で(10時間で満充電になるような条件)、参照極に対して作用極(負極)の電位が0Vになるまで充電を行い、同じ電流値で(1/10Cで)放電を1.5Vまで行った。このときの1サイクル目の充電容量、放電容量を初期容量値として評価した。この評価で得られた放電容量が850mAh/cc以上を合格とした。

【0058】<クーロン効率(充放電効率)試験>上記の充電・放電容量で1サイクル目の値を用いて、クーロン効率を求めた。

クーロン効率 = (放電容量 / 充電容量) × 100 (%)

これよりクーロン効率90%以上を合格とした。

【0059】<サイクル寿命試験>1サイクル目の放電容量に対して10サイクル目の放電容量がどれだけ低下しているかで評価を行った。

サイクル寿命 = 10サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量 × 100 (%) が90%以上を合格とした。

【0060】

【表1-1】

合成組成	合金溶製法	構 成 相 (AB ₂ 単相)	放電容量 (mAh/cc)	クーロン効率 (%)	レート特性 (%)	備 考
FeSi1.7	アトマイズ	○	853	94	92	本発明例
FeSi2	"	○	898	92	91	"
FeSi2.3	"	○	851	90	93	"
FeSi1.6	"	×	843	93	92	比較例
FeSi2.4	"	×	840	90	74	"
NiSi1.7	"	○	861	94	93	本発明例
NiSi2	"	○	1612	93	93	"
NiSi2.3	"	○	853	90	94	"
NiSi1.6	"	×	840	93	92	比較例
NiSi2.4	"	×	848	90	81	"
MnSi1.7	"	○	856	93	92	本発明例
MnSi2	"	○	945	93	90	"
MnSi2.3	"	○	857	93	92	"
MnSi1.6	"	×	849	92	91	比較例
MnSi2.4	"	×	849	90	79	"
CoSi1.7	"	○	860	92	94	本発明例
CoSi2	"	○	1011	92	92	"
CoSi2.3	"	○	854	91	92	"
CoSi1.6	"	×	834	93	93	比較例
CoSi2.4	"	×	841	90	83	"
MoSi1.7	"	○	861	92	92	本発明例
MoSi2	"	○	1014	93	91	"
MoSi2.3	"	○	852	91	93	"
MoSi1.6	"	×	831	92	91	比較例
MoSi2.4	"	×	843	90	73	"
CrSi1.7	"	○	853	92	91	本発明例
CrSi2	"	○	995	92	94	"
CrSi2.3	"	○	860	93	90	"
CrSi1.6	"	×	840	92	92	比較例
CrSi2.4	"	×	831	90	80	"
NbSi1.7	"	○	853	93	92	本発明例
NbSi2	"	○	922	95	91	"
NbSi2.3	"	○	860	92	92	"
NbSi1.6	"	×	812	92	91	比較例
NbSi2.4	"	×	832	90	78	"
VSi1.7	"	○	867	92	92	本発明例
VSi2	"	○	936	91	94	"
VSi2.3	"	○	869	92	92	"
VSi1.6	"	×	831	92	92	比較例
VSi2.4	"	×	842	90	81	"
WSi1.7	"	○	862	94	92	本発明例
WSi2	"	○	884	92	93	"
WSi2.3	"	○	850	90	92	"
WSi1.6	"	×	843	93	91	比較例
WSi2.4	"	×	837	90	80	"
CuSi1.7	"	○	867	93	92	本発明例
CuSi2	"	○	942	92	92	"
CuSi2.3	"	○	858	92	91	"
CuSi1.6	"	×	831	90	93	比較例
CuSi2.4	"	×	830	91	81	"

○ : AB₂ 単相生成、× : AB、B、AB₃ 各相生成

合成組成	合金溶製法	構成相 (AB ₂ 単相)	放電容量 (mAh/cc)	クーロン効率 (%)	レート特性 (%)	備 考
TiSi1.7	アトマイズ	○	872	94	92	本発明例
TiSi2	"	○	953	93	93	"
TiSi2.3	"	○	882	91	95	"
TiSi1.6	"	×	830	92	91	比較例
TiSi2.4	"	×	841	93	79	"
ZrSi1.7	"	○	862	91	91	本発明例
ZrSi2	"	○	930	92	92	"
ZrSi2.3	"	○	852	92	90	"
ZrSi1.6	"	×	840	93	93	比較例
ZrSi2.4	"	×	842	90	81	"
LaSi1.7	"	○	869	94	92	本発明例
LaSi2	"	○	923	93	94	"
LaSi2.3	"	○	860	94	94	"
LaSi1.6	"	×	843	92	93	比較例
LaSi2.4	"	×	826	91	83	"
CeSi1.7	"	○	861	92	93	本発明例
CeSi2	"	○	944	93	94	"
CeSi2.3	"	○	862	91	94	"
CeSi1.6	"	×	836	94	94	比較例
CeSi2.4	"	×	824	93	80	"
PrSi1.7	"	○	856	95	92	本発明例
PrSi2	"	○	903	92	93	"
PrSi2.3	"	○	854	93	94	"
PrSi1.6	"	×	846	92	91	比較例
PrSi2.4	"	×	830	91	86	"
TaSi1.7	"	○	870	92	93	本発明例
TaSi2	"	○	912	92	92	"
TaSi2.3	"	○	863	91	94	"
TaSi1.6	"	×	840	93	93	比較例
TaSi2.4	"	×	839	91	80	"

○ : AB₂ 単相生成、× : AB、B、AB₂ 各相生成

【0062】

【表2】

合成組成	合金溶製法	構成相 (AB ₂ 单相)	放電容量 (mAh/cc)	クーロン効率 (%)	サイクル寿命 (%)	備考
NiSi ₂	アトマイズ	○	1612	93	93	本発明例
Ni(Si _{0.9} Co _{0.1}) ₂	"	○	1616	93	92	"
Ni(Si _{0.8} Co _{0.2}) ₂	"	○	1593	94	91	"
Ni(Si _{0.75} Co _{0.25}) ₂	"	○	1543	93	93	"
Ni(Si _{0.9} Ge _{0.1}) ₂	"	○	1707	93	92	"
Ni(Si _{0.8} Ge _{0.2}) ₂	"	○	1693	94	91	"
Ni(Si _{0.75} Ge _{0.25}) ₂	"	○	1602	94	93	"
Ni(Si _{0.9} Sn _{0.1}) ₂	"	○	1728	96	92	"
Ni(Si _{0.8} Sn _{0.2}) ₂	"	○	1754	92	92	"
Ni(Si _{0.75} Sn _{0.25}) ₂	"	○	1586	93	93	"
Ni(Si _{0.9} Pb _{0.1}) ₂	"	○	1821	94	92	"
Ni(Si _{0.8} Pb _{0.2}) ₂	"	○	1580	94	92	"
Ni(Si _{0.75} Pb _{0.25}) ₂	"	○	1457	95	90	"
Ni(Si _{0.9} Al _{0.1}) ₂	"	○	1658	93	93	"
Ni(Si _{0.8} Al _{0.2}) ₂	"	○	1605	95	94	"
Ni(Si _{0.75} Al _{0.25}) ₂	"	○	1521	93	92	"
Ni(Si _{0.9} P _{0.1}) ₂	"	○	1679	92	92	"
Ni(Si _{0.8} P _{0.2}) ₂	"	○	1544	94	93	"
Ni(Si _{0.75} P _{0.25}) ₂	"	○	1409	93	91	"

○ : AB₂ 单相生成、× : AB、B、AB₂ 各相生成

【0063】

【表3】

合成組成	合金溶製法	鋳造温度 (℃)	熱処理 温度 (℃)	構 成 相 (AB ₂ 単相)	放電容量 (mAh/cc)	クーロン 効率 (%)	サイクル 寿命 (%)	備考
FeSi1.7	アトマイズ	1790	830	○	850	92	90	本
		1490	"	○	853	94	92	本
		1390	"	○	852	94	92	本
		1800*	"	×	810	89	88	比
	液相線温度 ロール急冷法	1790	"	○	871	91	90	本
		1490	"	○	871	94	91	本
		1390	"	○	872	93	93	本
		1800*	"	×	850	88	87	比
	1290℃ 回転電極法	1790	"	○	851	93	90	本
		1490	"	○	853	93	92	本
		1390	"	○	852	93	92	本
		1800*	"	×	834	88	88	比
通常溶解法*		1490	"	×	816	85	73	比
FeSi2	アトマイズ	1712	887	○	893	93	91	本
		1412	"	○	898	92	91	本
		1312	"	○	901	92	92	本
		1720*	"	×	851	89	88	比
	液相線温度 ロール急冷法	1712	"	○	953	95	90	本
		1412	"	○	951	96	93	本
		1312	"	○	952	94	93	本
		1720*	"	×	921	88	86	比
	1212℃ 回転電極法	1712	"	○	884	92	90	本
		1412	"	○	886	93	91	本
		1312	"	○	883	94	91	本
		1720*	"	×	861	89	89	比
通常溶解法*		1412	"	×	812	86	72	比
NiSi1.7	アトマイズ	1555	916	○	863	93	91	本
		1255	"	○	861	94	93	本
		1155	"	○	860	94	92	本
		1565*	"	×	841	89	88	比
	液相線温度 ロール急冷法	1555	"	○	873	92	91	本
		1255	"	○	872	92	93	本
		1155	"	○	873	94	91	本
		1565*	"	×	854	88	89	比
	1055℃ 回転電極法	1555	"	○	859	92	90	本
		1255	"	○	858	91	93	本
		1155	"	○	854	93	92	本
		1565	"	×	843	88	89	比
通常溶解法*		1255	"	×	796	83	73	比
NiSi2	アトマイズ	1635	916	○	1613	93	90	本
		1335	"	○	1612	93	93	本
		1235	"	○	1618	92	91	本
		1640*	"	×	1600	87	89	比
	液相線温度 ロール急冷法	1635	"	○	1652	95	90	本
		1335	"	○	1650	96	92	本
		1235	"	○	1652	95	90	本
		1640*	"	×	1631	88	88	比
	1135℃ 回転電極法	1635	"	○	1598	92	90	本
		1335	"	○	1601	93	92	本
		1235	"	○	1604	92	93	本
		1640*	"	×	1583	89	89	比
通常溶解法*		1335	"	×	1534	85	81	比

* : 本発明の範囲外、 本 : 本発明例、 比 : 比較例
 ○ : AB₂ 単相生成、 × : AB、B、AB₂ 各相生成

合成組成	凝固方法	鋳造温度 (℃)	熱処理 温度 (℃)	構成相 (AB ₂ 単相)	放電容量 (mAh/cc)	クーロン 効率 (%)	サイクル 寿命 (%)	備考
FeSi1.7	アトマイズ	1490	972	○	853	93	92	本
		"	930	○	853	94	92	本
		"	500	○	851	94	93	本
		"	975*	×	832	89	83	比
	ロール急冷法	"	972	○	872	94	91	本
		"	930	○	871	94	91	本
		"	500	○	870	93	92	本
		"	975*	×	843	88	87	比
	回転電極法	"	972	○	852	93	90	本
		"	930	○	853	93	92	本
		"	500	○	849	94	92	本
		"	975*	×	843	89	86	比
	(ジニヒドロゲン) (")	—	972	○	856	93	94	本
		—	975*	×	841	90	86	比
	固相線 温度 982℃	アトマイズ	1412	○	892	93	92	本
			"	○	888	92	91	本
			"	○	897	92	93	本
			"	×	872	88	84	比
		ロール急冷法	"	○	953	96	93	本
			"	○	951	95	93	本
			"	○	951	95	92	本
			"	×	934	90	87	比
		回転電極法	"	○	880	92	93	本
			"	○	886	93	91	本
			"	○	889	93	93	本
			"	×	853	90	83	比
		(ジニヒドロゲン) (")	—	○	890	92	93	本
			—	×	862	88	83	比
NiSi1.7	アトマイズ	1255	958	○	853	93	92	本
		"	916	○	861	94	93	本
		"	500	○	862	94	94	本
		"	967*	×	840	90	87	比
	ロール急冷法	"	956	○	873	92	92	本
		"	916	○	872	92	93	本
		"	500	○	870	92	91	本
		"	967*	×	845	89	83	比
	回転電極法	"	956	○	856	93	93	本
		"	916	○	858	91	93	本
		"	500	○	859	92	92	本
		"	967*	×	876	88	84	比
	(ジニヒドロゲン) (")	—	956	○	863	95	93	本
		—	967*	×	841	90	83	比
	固相線 温度 966℃	アトマイズ	1335	○	1610	92	92	本
			"	○	1612	93	93	本
			"	○	1614	92	92	本
			"	×	1587	87	84	比
		ロール急冷法	"	○	1652	96	91	本
			"	○	1650	96	92	本
			"	○	1650	95	92	本
			"	×	1628	90	83	比
		回転電極法	"	○	1609	92	93	本
			"	○	1601	93	92	本
			"	○	1598	92	93	本
			"	×	1572	90	85	比
		(ジニヒドロゲン) (")	—	○	1609	93	93	本
			—	×	1572	89	84	比

* : 本発明の範囲外、 本 : 本発明例、 比 : 比較例
 ○ : AB₂ 単相生成、 × : AB、B、AB₂ 各相生成

合成組成	凝固方法	鋳湯温度 (℃)	熱処理 温度 (℃)	X線回折による生成相判定		
				A B	A B 2	B
FeSi2	アトマイズ	1712	887	×	○	×
	"	1412	"	×	○	×
	"	1312	"	×	○	×
	"	1720*	"	○	○	○
	ロール急冷法	1712	"	×	○	×
	"	1412	"	×	○	×
	"	1312	"	×	○	×
	"	1720*	"	○	○	○
	回転電極法	1712	"	×	○	×
	"	1412	"	×	○	×
	"	1312	"	×	○	×
	"	1720*	"	○	○	○
	通常溶解法*	1412	"	○	○	○
NiSi2	アトマイズ	1635	916	×	○	×
	"	1335	"	×	○	×
	"	1235	"	×	○	×
	"	1640*	"	○	○	○
	ロール急冷法	1635	"	×	○	×
	"	1335	"	×	○	×
	"	1235	"	×	○	×
	"	1640*	"	○	○	○
	回転電極法	1635	"	×	○	×
	"	1335	"	×	○	×
	"	1235	"	×	○	×
	"	1640*	"	○	○	○
	通常溶解法*	1335	"	○	○	○
FeSi2	アトマイズ	1412	927	×	○	×
	"	"	887	×	○	×
	"	"	500	×	○	×
	"	"	940*	○	○	○
	ロール急冷法	"	927	×	○	×
	"	"	887	×	○	×
	"	"	500	×	○	×
	"	"	940*	○	○	○
	回転電極法	"	927	×	○	×
	"	"	887	×	○	×
	"	"	500	×	○	×
	"	"	940*	○	○	○
	(イソカルロイング) (")	—	927	×	○	×
		—	940*	○	○	○
NiSi2	アトマイズ	1335	956	×	○	×
	"	"	916	×	○	×
	"	"	500	×	○	×
	"	"	967*	○	○	○
	ロール急冷法	"	956	×	○	×
	"	"	916	×	○	×
	"	"	500	×	○	×
	"	"	967*	○	○	○
	回転電極法	"	956	×	○	×
	"	"	916	×	○	×
	"	"	500	×	○	×
	"	"	967*	○	○	○
	(イソカルロイング) (")	—	956	×	○	×
		—	967*	○	○	○

○：生成相有り、 ×：生成相なし、 *：本発明の範囲外

【0066】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のリチウムイオン2次電池用金属材料を用いれば、放電容量・クーロン効率の性能が維持でき、さらにサイクル

寿命に優れているリチウムイオン2次電池を得ることができる。従って、Ni-水素電池、Ni-Cd電池の長所を持ち合わせたリチウムイオン2次電池を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 阿佐部 和孝
大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金
属工業株式会社内